

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平11-152324

(43)【公開日】

平成11年(1999)6月8日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 152324

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) June 8 days

Public Availability

(43)【公開日】

平成11年(1999)6月8日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) June 8 days

Technical

(54)【発明の名称】

芳香族ポリエステルおよび二軸延伸ポリエステルフィルム

(54) [Title of Invention]

AROMATIC POLYESTER AND BIAXIALLY DRAWN POLYESTER FILM

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 63/183

63/86

C08J 5/18 CFD

【FI】

C08G 63/183

63/86

C08J 5/18 CFD

【請求項の数】

3

【出願形態】

OL

【全頁数】

6

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 63/183

63/86

C08J 5/18 CFD

[FI]

C08G 63/183

63/86

C08J 5/18 CFD

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

6

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

JP1999152324A

1999-6-8

特願平9-321186

Japan Patent Application Hei 9 - 321186

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成9年(1997)11月21日

1997 (1997) November 21 day

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003001

000003001

【氏名又は名称】

[Name]

帝人株式会社

TEIJIN LTD. (DB 69-054-0885)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Minamihommachi
1-6-7

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

工藤 孝文

Kudo Takafumi

【住所又は居所】

[Address]

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
松山事業所内

Inside of Ehime Prefecture Matsuyama City Kita
Yoshida-machi 77 address Teijin Ltd. (DB 69-054-0885)
Matsuyama Works

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

小菅 雅彦

Kosuge Masahiko

【住所又は居所】

[Address]

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
松山事業所内

Inside of Ehime Prefecture Matsuyama City Kita
Yoshida-machi 77 address Teijin Ltd. (DB 69-054-0885)
Matsuyama Works

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

栗原 英資

Kurihara Hidetsugu

【住所又は居所】

[Address]

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
松山事業所内

Inside of Ehime Prefecture Matsuyama City Kita
Yoshida-machi 77 address Teijin Ltd. (DB 69-054-0885)
Matsuyama Works

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

【氏名又は名称】

前田 純博

Abstract

(57)【要約】

【課題】

ポリエステル中の異物数、色相を良好なレベルに制御した、従来にないほど、表面欠点が少なく、色相も良好な成形加工品を成形できる芳香族ポリエステル、及び該ポリエステルを使用し、従来にないほど表面欠点が少なく、色相も良好な二軸延伸ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】

Sb 化合物を重合触媒として重合した芳香族ポリエステル、特にエチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とするポリエステルであり、極限粘度数が 0.4~1.5 の範囲にあり、Sb 化合物のポリマー中の量が Sb 原子量換算で 50~400ppm であり、該ポリマー 1g 中の 10 μ m 以上の大きさの異物数が 50 個以下で、Lab 法により測定されたカラーの L 値と b 値が下式(1)、(2)を満たす芳香族ポリエステルおよび、これからなる二軸延伸フィルム。

$75 \leq L - b$			(1)
$75 \leq L - b$			(1)
$b \leq 3$			(2)
$b \leq 3$			(2)

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Sb 化合物を重合触媒として重合した芳香族ポリエステルであり、極限粘度数が 0.4~1.5 の範囲にあり、該ポリエステル中の Sb 化合物の量が Sb 原子量換算で 50~400ppm であり、10 μ m 以上の大きさの異物数がポリエステル 1g 当たり 50 個以下であり、かつ Lab 法により測定されたカラーの L 値と b 値が下式(1)、(2)を満足することを特徴とする芳香族ポリエステル。

【数 1】

$75 \leq L - b$	(1)
-----------------	-----

[Patent Attorney]

[Name]

Maeda Sumihiro

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Extent and surface deficiency which controlled amount of foreign matter, hue in polyester in the satisfactory level, are not former are small, hue the satisfactory molded article aromatic polyester, and said polyester which it can form are used, extent surface deficiency which is not former is little, also hue offers satisfactory biaxially drawn polyester film.

[Means to Solve the Problems]

With polyester which designates aromatic polyester, especially ethylene terephthalate which polymerized Sb compound as polymerization catalyst as main repeat unit, limiting viscosity to be 0.4 - 1.5 ranges, quantity in polymer of Sb compound being Sb atomic weight conversion and with 50 - 400 ppm, amount of foreign matter of size of 10 μ m or greater in said polymer 1g being 50 or less, L value and b value of color which was measured by Lab method formula below (1), aromatic polyester which fills up (2) and biaxially drawn film. which consists of this

[Claim(s)]

[Claim 1]

With aromatic polyester which polymerized Sb compound as polymerization catalyst, limiting viscosity are 0.4 - 1.5 ranges, quantity of Sb compound in said polyester being Sb atomic weight conversion and with 50 - 400 ppm, amount of foreign matter of size of 10 μ m or greater being polyester per gram 50 or less, L value and b value of color which was measured at same time by Lab method formula below (1), satisfy (2) aromatic polyester. which is made feature

[Mathematical Formula 1]

75 ≤ L - b			(1)
b ≤ 3			(2)
b □ 3			(2)

【請求項 2】

芳香族ポリエステルがエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルである請求項 1 記載の芳香族ポリエステル。

[Claim 2]

aromatic polyester. which is stated in Claim 1 which is a polyester where the aromatic polyester designates ethylene terephthalate as main repeat unit

【請求項 3】

請求項 1 記載の芳香族ポリエステルからなる二軸延伸ポリエステルフィルム。

[Claim 3]

biaxially drawn polyester film. which consists of aromatic polyester which is stated in Claim 1

Specification

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

[Technological Field of Invention]

本発明は芳香族ポリエステルおよび二軸延伸ポリエステルフィルムに関し、更に詳しくはポリマー中の異物が少なく且つ着色が少なくカラー(色相)に優れ、さらに成形性、成形品品質に優れた芳香族ポリエステルおよびこれからなる二軸延伸フィルムに関する。

this invention regards aromatic polyester and biaxially drawn polyester film, furthermore as for details foreign matter in polymer and coloring is superior little little in the color (hue), furthermore regards aromatic polyester which is superior in moldability, molded article quality and biaxially drawn film which consists of this.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

[Prior Art]

ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルは力学特性、耐熱性、耐候性、耐電気絶縁性、耐薬品性に優れ、フィルム、繊維、ボトル、その他の成形品として広く使用されている。

aromatic polyester which is represented in polyethylene terephthalate is superior in dynamic property, heat resistance, antiweathering agent, electrical resistance, chemical resistance, is used widely as film, fiber, bottle, other molded article.

【0003】

[0003]

かかるポリエステルは各用途において要求特性が異なるが、その製造にあたっては、重合反応を円滑に進行させるために重合触媒が用いられる。

required property it differs as for this polyester in each application it can use the polymerization catalyst in order to advance polymerization reaction smoothly, but at time of the production.

この重合触媒としては種々の金属化合物が知られているが、中でも三酸化アンチモンの如きアンチモン(Sb)化合物は安価且つ高い重合活性を持つ触媒として広く使用されている。

various metal compound is known as this polymerization catalyst, but antimony (Sb) compound like the antimony trioxide even among them is used widely inexpensive and as catalyst which has high polymerization activity.

【0004】

[0004]

しかしながら、Sb 化合物も問題を抱えている。

But, also Sb compound has held problem.

たとえば、Sb 化合物はその一部が反応中に還元されて金属 Sb やその他異物を生成し、ポリマ

for example Sb compound part of that being reduced while reacting, forms the metal Sb and in addition foreign matter,

一の色を黒ずませたり、工程調子を悪化させたり、成形品品質を悪化させたりする。

[0005]

従来から、重合触媒に Sb 化合物を用いたポリマーの異物減少については様々な検討がなされてきた。

たとえば、特開平 1-275628 号公報、特開平 2-3420 号公報には、エステル交換(EI)法において Sb 化合物を EI 反応初期に添加し、EI 及び重縮合反応の両方の触媒として利用することが提案され、別の EI 触媒が添加されていない分だけポリマー中の異物が少なくなる事が記載されている。

しかし、本発明者の検討によれば、このような重合法によって得られるポリマーは、重合触媒として用いる Sb 化合物に起因する異物数の低減や着色防止には効果が少なく、良好な品質のポリマーを得ることが難しいことが明らかになった。

また、特開昭 61-231025 号公報には、Sb 化合物を重合触媒に使用し、重縮合反応の後半にテレフテル酸を少量添加して、紡糸時の口金に堆積する異物を減少させる技術が提案されている。

しかし、この技術を用いてもポリマー中の異物は十分に減少せず、良好なポリマー品質を得ることが難しい。

更にまた、特開昭 54-39490 号公報、特開昭 60-67529 号公報には、Sb 化合物とリン化合物を予め適当な条件で加熱混合したものを重縮合触媒に用いることが提案されているが、この効果も紡糸中の口金異物の低減にとどまり、ポリマー中異物の低減効果は期待できない。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリエステル中の異物数、色相を良好なレベルに制御した、従来にないほど、表面欠点が少なく、色相も良好な成形加工品を成形できる芳香族ポリエステルを提供することにある。

本発明の他の目的は、前記ポリエステルを使用した、従来にないほど表面欠点の少ない、色相も良好な二軸延伸ポリエステルフィルムを提供す

blackens color of polymer, the process condition deteriorates, molded article quality deteriorates.

[0005]

From until recently, you did various examination concerning foreign matter decrease of polymer which uses Sb compound for polymerization catalyst.

It adds Sb compound to Elreaction initial stage in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 275628 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 3420 disclosure in ester exchange (EI) method, itutilizes to be proposed, as catalyst of both of the EI and condensation polymerization equal to amount where another Elcatalyst is notadded foreign matter in polymer decreasing is stated.

But, according to examination of this inventor, as for polymer which is acquired with this kind of polymerization method , effect is little in decrease and coloring prevention of amount of foreign matter which originates in Sb compound which it uses as polymerization catalyst polymer of satisfactory quality is obtained, isdifficult , it became clear.

In addition, Sb compound is used for polymerization catalyst in Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 2 31 025 disclosure , tere フテ jp11 acid trace addition is done in last half of condensation polymerization, technology which decreases foreign matter which is accumulated in spinneret at thetime of yarn-spinning is proposed.

But, it does not decrease foreign matter in polymer to fully makinguse of this technology, obtains satisfactory polymer quality it is difficult.

Furthermore and, those which beforehand it heats mix Sb compound and the phosphorus compound with suitable condition are used for condensation catalyst in Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 4- 39490 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-67529 disclosure , it isproposed , but also this effect is restricted to decreaseof spinneret foreign matter in yarn-spinning, you cannot expect reducing effect of foreign matter in polymer.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

Extent and surface deficiency where objective of this invention controlled amount of foreign matter, hue in polyester in satisfactory level, is not former are small, also hue satisfactory molded article is to offer aromatic polyester which it canform.

Extent surface deficiency to which other objective of this invention used theaforementioned polyester, is not former is little, it means that also the hue offers satisfactory biaxially

ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、本発明によれば第一に、Sb化合物を重合触媒として重合した芳香族ポリエステルであり、極限粘度数が 0.4~1.5 の範囲にあり、該ポリエステル中の Sb 化合物の量が Sb 原子量換算で 50~400ppm であり、10 μ m 以上の大きさの異物数がポリエステル 1g 当たり 50 個以下であり、かつ Lab 法により測定されたカラーの L 値と b 値が下式(1)、(2)を満足することを特徴とする芳香族ポリエステルによって達成される。

【0008】

【数 2】

$75 \leq L - b$			(1)
$75 \leq L - b$			(1)
$b \leq 3$			(2)
$b \leq 3$			(2)

【0009】

本発明における芳香族ポリエステルのジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸などを挙げることができる。

これらのうち、特にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく、これらはジカルボン酸成分中に占める割合が 80 モル%以上であることが好ましい。

この場合、テレフタル酸又は 2,6-ナフタレンジカルボン酸以外の前記芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸の如き脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸を共重合することができる。

また、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチレングリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール S の如き脂肪族、脂環族、芳香族のグリコール、およびポリオキシアルキレングリコール等を挙げることができる。

drawn polyester film.

【0007】

【Means to Solve the Problems】

objective of this invention, according to this invention with aromatic polyester which polymerized first, Sb compound as polymerization catalyst, limiting viscosity to be 0.4 - 1.5 ranges, quantity of Sb compound in said polyester being Sb atomic weight conversion and with 50 - 400 ppm, amount of foreign matter of size of 10 μ m or greater being polyester per gram 50 or less, At same time L value and b value of color which was measured by Lab method formula below (1), satisfy (2) are achieved with aromatic polyester which is made feature.

【0008】

【Mathematical Formula 2】

【0009】

aromatic dicarboxylic acid etc like for example terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, isophthalic acid, phthalic acid, biphenyl dicarboxylic acid, diphenylether dicarboxylic acid, diphenoxy ethane dicarboxylic acid as dicarboxylic acid component of aromatic polyester in this invention, can be listed.

Among these, especially terephthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid is desirable, as for these ratio which is occupied in dicarboxylic acid component is 80 mole % or more, is desirable.

In this case, terephthalic acid or 2 and 6 -naphthalenedicarboxylic acid it is possible to copolymerize cycloaliphatic dicarboxylic acid like aliphatic dicarboxylic acid, 1, 4- cyclohexane dicarboxylic acid like aforementioned aromatic dicarboxylic acid, adipic acid, sebacic acid other than.

In addition, for example ethyleneglycol, trimethylene glycol, 1, 4- butanediol, diethylene glycol, glycol, and polyoxyalkylene glycol etc of the aliphatic, cycloaliphatic, aromatic 1 and 4 -cyclohexane dimethanol, neopentylene glycol, bisphenol A, bisphenol S way can be listed as glycol component.

る。

これらのうち、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールが特に好ましく、これらはグリコール成分中に占める割合が 80 モル%以上であることが好ましい。

【0010】

前記芳香族ポリエステル具体的な例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレン-2,6-ナフタレートを実質的な構成成分とするポリエステル、或いはこれらを主体とし、例えば前記ジカルボン酸成分および/またはグリコール成分を共重合成分とした共重合ポリエステルの挙げることができる。

【0011】

これら芳香族ポリエステルは、通常、ジカルボン酸とグリコールとをエステル化反応させる方法、ジカルボン酸ジアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させる方法、またはジカルボン酸とアルキレンオキシドをエステル化反応させる方法などで、ジカルボン酸のグリコールエステルおよび/またはその低重合体を生成させ、次いでこの生成物を減圧下加熱して所定の重合度になるまで重合させることによって得られる。

上記の重合反応に使用する重合触媒には触媒能の高さ、価格的な観点から、アンチモン化合物を使用する必要がある。

このアンチモン化合物としては特に限定されず、重合触媒能を有する Sb 化合物であれば任意に使用できる。

例えば、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンの如き酸化物、三塩化アンチモン、三臭化アンチモンの如きハロゲン化物、酢酸アンチモンの様なカルボン酸塩、アンチモングリコラートの如きアルコラート等が挙げられる。

中でも酸化物が好ましく、特に三酸化アンチモンが好ましい。

【0012】

前記アンチモン化合物の使用量は製造されたポリエステル中の残存アンチモン化合物量がアンチモン原子換算で 50~400ppm となるようにする必要があり、特に好ましいのは 100~350ppm である。

Among these, ethyleneglycol, 1, 4- butanediol especially is desirable, as for these ratio which is occupied in glycol component is 80 mole % or more, is desirable .

【0010】

As concrete example of aforementioned aromatic polyester, polyester, or these which designates polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene-2,6-naphthalate, polybutylene-2,6-naphthalate as effective ingredient is designated as main component, the copolyester which designates for example aforementioned dicarboxylic acid component and/or glycol component as copolymer component can be listed.

【0011】

These aromatic polyester usually, method esterification reaction of doing dicarboxylic acid and the glycol . Method transesterification of doing dicarboxylic acid dialkyl ester and glycol . Or forming, low molecular weight polymer of glycol ester and/or of dicarboxylic acid with such as dicarboxylic acid and method which alkylene oxide esterification reaction is done, under vacuum heating this product next, until it becomes predetermined degree of polymerization, it is acquired you polymerize by .

height, pricewise of catalytic ability from viewpoint, it is necessary to use the antimony compound in polymerization catalyst which is used for above-mentioned polymerization reaction.

As this antimony compound especially it cannot be limited, if it is a Sb compound which possesses polymerization catalyst talent, it can use for option.

You can list alcoholate etc like carbonate, antimony glycolate like halide compound, antimony acetate like the oxide, antimony trichloride, antimony tribromide like for example antimony trioxide, antimony tetraoxide, antimony pentoxide.

oxide is desirable even among them, especially antimony trioxide is desirable.

【0012】

As for amount used of aforementioned antimony compound remains antimony compound amount in the polyester which is produced being antimony atom conversion, it is necessary to try 50 -400 ppm ago, fact that especially it is desirable is 100 - 350 ppm.

ポリエステル中の残存アンチモン量が 50ppm 未満となると、十分な重合反応の活性が得られず、ポリエステルの製造するのに好ましくない。

一方、ポリエステル中の残存アンチモン量が 400ppm を超えると、ポリマーの色相が黒ずむばかりか、アンチモン触媒残渣がポリマー中に混入し異物となる。

【0013】

熔融重合終了後はポリマーを重合槽から溶融押出し、適当な冷媒たとえば水中で冷却し適当な大きさに切断してチップ化する。

チップは直方体でも、シリンダー状でも、サイコロ状でも球状でもよい。

また、必要に応じて固相重合を施し、所定の極限粘度数とすることも可能である。

【0014】

また、前記芳香族ポリエステルの製造に際し、必要に応じて他の添加剤、例えば整色剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を使用してもよい。

【0015】

本発明における芳香族ポリエステルは、ポリマー 1g 中に、10 μ m 以上の大きさの異物数が 50 個以下であることが必要であり、好ましくは 30 個以下、特に好ましくは 10 個以下である。

10 μ m 以上の大きさの異物数が 50 個を超えると、例えば二軸延伸フィルムなどに成形加工する際、該異物の周辺部も延伸を受けるため異物周辺にボイド(空隙)が生じ、大きなフィルムの表面欠点を生ずる確率が高くなる。

【0016】

ポリエステル 1g 中の 10 μ m 以上の異物数を 50 個以下とする手段は特に限定されないが、例えば、前記のポリマー中に残存する Sb 化合物由来の Sb 金属量を 50~400ppm とすることは特に有効である。

【0017】

本発明における芳香族ポリエステルは、Lab 法により測定したカラー(色相)の L 値および b 値が下式(1)、(2)条件を満たす必要がある。

【0018】

When remains antimony quantity in polyester is under 50 ppm, the activity of sufficient polymerization reaction is not acquired, is not desirable in order to produce polyester.

On one hand, when remains antimony quantity in polyester exceeds 400 ppm, hue of polymer not only blackening, antimony catalyst residue mixes in polymer and becomes foreign matter.

【0013】

After melt condensation polymerization end melt extrusion it does polymer from polymerization vessel, cools at suitable coolant for example underwater and cuts off in suitable size and making into a chip does.

chip with rectangular parallelepiped and with cylinder and with dice shape and is good with spherical shape.

In addition, also it is possible to administer according to need solid phase polymerization, to make the predetermined limiting viscosity.

【0014】

In addition, it is possible to use according to need other additive, for example bluing agent, antioxidant, ultraviolet absorber, antistatic agent, flame retardant etc at the time of production of aforementioned aromatic polyester.

【0015】

As for aromatic polyester in this invention, in polymer 1g, amount of foreign matter of size of 10 μ m or greater is 50 or less, being necessary, below preferably 30, it is a particularly preferably 10 or less.

When amount of foreign matter of size of 10 μ m or greater exceeds 50, when molding and fabrication doing in for example biaxially drawn film etc, because also periphery of said foreign matter receives drawing, void (empty gap) occurs in foreign matter periphery, probability which causes surface deficiency of large film becomes high.

【0016】

means which designates amount of foreign matter of 10 μ m or greater in polyester 1g as 50 or less especially is not limited. Especially it is effective to designate Sb amount of metal of Sb compound derivation which remains in for example aforementioned polymer as 50 - 400 ppm.

【0017】

As for aromatic polyester in this invention, L value and b value of color (hue) which was measured due to Lab method formula below (1), have the necessity to fill up (2) condition.

【0018】

【数 3】

[Mathematical Formula 3]

$75 \leq L - b$			(1)
$75 \leq L - b$			(1)
$b \leq 3$			(2)
$b \leq 3$			(2)

【0019】

上記式中、 $L - b$ の値は 75 以上であることが必要であるが、更に好ましくは 80 以上である。

また、 b 値は 3 以下であることが必要であるが、更に好ましくは 2 以下である。

L 値はその値が大きいくほど白度良好なことを示し、 b 値はその値が大きくなるほど黄色味を増す。

芳香族ポリエステルが上記式の条件を満たさない場合、フィルムなどに溶融押出成形する際の熱履歴によりさらに黄着色するために、例えば包装用フィルムなどに使用する場合には色相が悪く、消費者の購買意欲を減退させてしまうため好ましくない。

芳香族ポリエステルの色相を上記式の条件となるように制御する手段は特に限定されないが、例えばポリエステル中に残存する Sb 化合物触媒由来の Sb 金属量を 50~400ppm とし、重合温度、重合時間を適宜調整することにより達成することができる。

【0020】

前記芳香族ポリエステルの極限粘度数は、成形加工性、加工品の強度等から、0.4 から 1.5 の範囲にあることが必要である。

【0021】

更に、本発明の第二の目的は、前記芳香族ポリエステルからなる二軸延伸フィルムによって達成される。

【0022】

この二軸延伸フィルムは、前記芳香族ポリエステルのダイから溶融押出し、冷却ドラム上で急冷して未延伸フィルムを得、ついで該未延伸フィルムを縦方向に加熱(たとえば $T_g - 10 \sim T_g + 70$ deg C、 T_g :ポリエステルのガラス転移温度)、延伸して一軸延伸フィルムとし、続いて横方向に加熱(たとえば $T_g \sim T_g + 70$ deg C)、延伸し、さらに熱固定および/または熱弛緩することにより得る

【0019】

In above Formula, value of $L - b$ is 75 or greater, it is necessary, but furthermore it is a preferably 80 or greater.

In addition, b value is 3 or less, it is necessary, but furthermore it is a preferably 2 or less.

When value is large, whiteness satisfactory it shows L value, b value increases extent yellowness where that value becomes large.

When aromatic polyester condition of above Formula is not filled up, when melt extrusion molding doing in film etc, when furthermore yellow in order to color, you use for example packaging film etc, with thermal history hue is bad, because desire to purchase of consumer it declines, is not desirable.

means which in order to become condition of above Formula, controls hue of aromatic polyester especially is not limited. It designates Sb amount of metal of Sb compound catalyst derivation which remains in the for example polyester as 50 - 400 ppm, it can achieve by suitable declaration adjusting polymerization temperature, polymerization time.

【0020】

As for limiting viscosity of aforementioned aromatic polyester, from intensity etc of molding property, processed good, from 0.4 there are 1.5 ranges, it is necessary.

【0021】

Furthermore, second objective of this invention is achieved with biaxially drawn film which consists of aforementioned aromatic polyester.

【0022】

Aforementioned aromatic polyester melt extrusion it does this biaxially drawn film, from die, quench does on cooling drum and obtains undrawn film, heating (glass transition temperature of for example $T_g - 10 \sim T_g + 70$ deg C, T_g : polyester), draws said undrawn film next in machine direction and makes uniaxially drawn film, continuously heating (for example $T_g \sim T_g + 70$ deg C), draws in horizontal direction, it can acquire furthermore by heat-set and/or

ことができる。

この二軸延伸フィルムの厚みは 1~300 μm 、特に 1~150 μm が好ましい。

この厚みが 1 μm 未満では、厚みが薄く製膜工程が安定せず極端な場合には切断に至る。

一方、この厚みが 300 μm を超えると、過剰品質となり不経済である。

延伸倍率は、用途により異なるが縦延伸、横延伸倍率共に 2~6 倍の範囲とすることが好ましい。

延伸倍率が 2 倍未満だと、フィルムの配向が不十分で機械強度が付与されない。

一方、延伸倍率が 6 倍を超えると、延伸倍率が高すぎるため製膜が困難となるし、過剰品質となる。

また、熱固定および/または熱弛緩はフィルムの用途に合わせて、公知の手段、条件を用いることができる。

【0023】

また、本発明における二軸延伸ポリエステルフィルムには、必要に応じて易滑性を付与することが好ましい。

易滑性付与の手段は特に限定されるものではないが、例えば SiO_2 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、アルミナ、アルミナシリケート、架橋有機粒子等の滑剤をポリマー中に分散させる方法や、フィルムの表面に易滑性を有する層を設ける方法などが挙げられる。

【0024】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述する。

なお、実施例中「部」は、重量部を意味する。

また実施例中で用いた特性の測定法を以下に示す。

【0025】

1) 極限粘度数[η]:フェノール/テトラクロロエタン(重量比 60/40)の混合溶媒を用い、35 deg C で測定した溶液粘度から算出する。

【0026】

2) 色相(カラー)

thermal relaxation doing.

thickness of this biaxially drawn film 1 - 300; μm , especially 1 - 150; μm is desirable.

This thickness under 1; μm , thickness does not stabilize film manufacturing process thin and in extreme case reaches to cutting.

On one hand, when this thickness exceeds 300; μm , it becomes the excess quality and it is a uneconomic.

draw ratio differs depending upon application but both longitudinal draw, transverse draw ratio 2 - 6-fold it makes range, it is desirable.

When draw ratio 2 -fold is under, orientation of film being the insufficient, mechanical strength is not granted.

On one hand, when draw ratio exceeds 6 -fold, because draw ratio is too high, film manufacture becomes difficult and, it becomes excess quality.

In addition, heat-set and/or thermal relaxation adjusting to application of film, can use means. condition of public knowledge.

【0023】

In addition, according to need slipperiness is granted to biaxially drawn polyester film in this invention, is desirable.

means of lubricity provision is not something which especially is limited. Method of dispersing for example SiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , alumina, alumina silicate, crosslinked organic particle or other lubricant in polymer. You can list method etc which provides layer which possesses slipperiness in surface of film.

【0024】

【Working Example(s)】

this invention is detailed below, with Working Example.

Furthermore, "part" in Working Example means parts by weight.

In addition measurement method of characteristic which is used in Working Example is shown below.

【0025】

1) Making use of mixed solvent of limiting viscosity [η]: phenol/tetrachloroethane (weight ratio 60/40), it calculates from solution viscosity which was measured with 35 deg C.

【0026】

2) hue (color)

ポリマーを 140 deg C で 60 分、乾燥機中で熱処理乾燥させた後、日本電色工業社製、色彩色差計 Z-1001DP で測定する。

With 140 deg C thermal processing it does polymer in 60 min. dryer and afterdrying, measures with Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) supplied, color difference meter Z-1001DP.

【0027】

3) 金属量測定

蛍光 X 線(理学電気工業株式会社 蛍光 X 線 3270 型)によって所定の方法にてポリマー中の金属量(単位 ppm)を測定する。

【0027】

3) amount of metal measurement

With fluorescence X-ray (Rigaku Corp. (DB 69-054-9415) KK fluorescence X-ray 3270 type) amount of metal (unit ppm) in polymer is measured with the predetermined method .

【0028】

4) 異物サイズとその数

ポリマーチップ 1g をアセトン、次いでクロロホルムでその表面を良く洗浄し、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)/クロロホルム=1/1 の溶液に溶かし、目開き 1 μ m のメンブランフィルターで濾過を行い、濾取物を光学顕微鏡(200 倍)で観察し、異物の長径が 10 μ m 以上の大きさの異物の数を数える。

【0028】

4) foreign matter size and number

polymer chip 1g acetone, you wash surface next well with chloroform, meltin solution of hexafluoroisopropanol (HF IP) /chloroform=1/1, filter with membrane filter of the mesh opening 1 ;mu m, observe filtration ones with optical microscope (200 times), major diameter of foreign matter counts quantity of foreign matter of size of 10;mu m or greater.

【0029】

5) フィルムの表面欠点

フィルム 1g を偏向顕微鏡で観察し、表面欠点の長径が 50 μ m を超えるものについて、以下の基準により評価する。

【0029】

5) surface deficiency of film

You observe film 1g with polarizing microscope, evaluation you do concerning those where major diameter of surface deficiency exceeds 50;mu m, with standard below.

フィルム 1g あたりの長径が 50 μ m を超える異物の数が 0 個 ……			◎
Quantity of foreign matter where major diameter of film per gram exceeds 50;mu m 0.....			*
フィルム 1g あたりの長径が 50 μ m を超える異物の数が 1～5 個 ……			○
Quantity of foreign matter where major diameter of film per gram exceeds 50;mu m 1 to 5.....			0
フィルム 1g あたりの長径が 50 μ m を超える異物の数が 6～10 個			△
Quantity of foreign matter where major diameter of film per gram exceeds 50;mu m 6 - 10			*
フ	フィルム 1g あたりの長径が 50 μ m を超え	る異物の数が 10 個以上	×
ー			—
フ	major diameter of film 1 g per gram to exceed 50;mu m	る Quantity of foreign matter 10 or greater	X

【0030】

6) フィルムの色相

フィルムを縦 10cm、横 10cm の大きさに切り出し、これを 10 枚重ねて白色の画用紙上に置く。

【0030】

6) hue of film

It cuts film in size of vertical 10 cm, side 10 cm, 10 -layer repeats this and places on picture paper form of white.

これを 30 人の人が 100W の白熱灯の下で目視観察し、フィルムの色相に関し官能評価を行い、以下の基準により評価する。

This 30 people visual observation do under white incandescent lamp of 100 W, do sensory evaluation in regard to hue of film, evaluation do with standard below.

フィルムの色に黄色味あるいは黒ずみを感じる人が3人以下		...	◎	
Person who feels yellowness or mildew in color of film 3 orless		...	*	
フィルムの色に黄色味あるいは黒ずみを感じる人が4～6人		...	○	
Person who feels yellowness or mildew in color of film 4 -6 persons		...	0	
フィルムの色に黄色味あるいは黒ずみを感じる人が6～10人 ...			△	
Person who feels yellowness or mildew in color of film 6 -10 persons ...			*	
フ	ルムの色に黄色味あるいは黒ずみを感じる人が10人以	上	...	×
ー				
フ	Person who feels yellowness or mildew in color of jp11 △ 10 persons from here	Top	...	X

【0031】

[実施例 1~3、比較例 1、2]テレフタル酸 3600 部とエチレングリコール 2750 部とを常温でスラリー化し、攪拌機付オートクレーブに仕込み、3kg/cm² の加圧下 270 deg C にて反応させた。

留出水量が 600 部となった時点で放圧し、更に常圧にて 270 deg C で反応させた。

さらに、製造されたポリマー中のアンチモン量が表 1 に示す量となるように、三酸化アンチモン/エチレングリコールの透明溶液を重合触媒として添加した。

引き続き重合温度 295 deg C にて徐々に高真空減圧下として 0.1mmHg で重合することにより所定のポリエチレンテレフタレートを得た。

このポリマーの品質は表 1 に示すとおりであった。

【0032】

前記ポリマーのチップを乾燥後、10 トン/日の速度で連続的に二軸ルーダーに供給し、熔融したポリマーをステンレス球焼結タイプのフィルター(ユージンカーボン社製ユージン 15G)で濾過した後、スリットより冷却したキャストドラム上にシート状に押し出し未延伸フィルムを得た。

続いて該未延伸フィルムを加熱ロールにて縦方向に 3.3 倍に延伸し、次いでステンターで横方向

【0031】

slurrying it did [Working Example 1~3、Comparative Example 1, 2] terephthalic acid 360 0 part and ethyleneglycol 275 0 part with ambient temperature, inserted in stirrer equipped autoclave , under pressurizing 3 kg/cm² reacted with 270 deg C.

pressure release it did with time point where amount of distilled water had become 600 part,furthermore with ambient pressure reacted with 270 deg C.

Furthermore, in order to reach quantity which antimony quantity in polymer which is produced shows in Table 1, it added transparent solution of antimony trioxide/ethyleneglycol as polymerization catalyst.

Continuously predetermined polyethylene terephthalate was acquired with polymerization temperature 295 deg C by polymerizing with 0.1 mmHg as under high vacuum decompressing gradually.

quality of this polymer was as shown in Table 1.

【0032】

chip of aforementioned polymer after drying, with velocity of 10 ton /day was supplied to twin screw extruder in continuous, after filtering the polymer which is melted with filter (Eugene carbon supplied Eugene 15G) of stainless steel ball sintering type, from slit on casting drum which was cooled extrusion undrawn film was acquired in sheet.

Consequently with heated roll in machine direction drawing said undrawn film in 3.3 times, with stentor in horizontal

に 3.6 倍に延伸して厚さ 30 μ m の二軸延伸フィルムとした。

得られた二軸延伸フィルムの表面欠点および色相の評価結果は表 2 に示すとおりであった。

【0033】

[比較例 3] 三酸化アンチモン/エチレングリコールの透明溶液を重合触媒として添加した後の重合温度を 305 deg C とする以外は実施例 1 と同様に実施して所定のポリエチレンテレフタレートを得た。

このポリマーの品質は表 1 に示すとおりであった。

得られたポリマーを実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムに成形した。

得られた二軸延伸フィルムの表面欠点および色相の評価結果は表 2 に示すとおりであった。

【0034】

[比較例 4] 三酸化アンチモン/エチレングリコールの透明溶液を重合触媒として添加した後の重合温度を 275 deg C とする以外は実施例 2 と同様に実施して所定のポリエチレンテレフタレートを得た。

このポリマーの品質は表 1 に示すとおりであった。

得られたポリマーを実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムに成形した。

得られた二軸延伸フィルムの表面欠点および色相の評価結果は表 2 に示すとおりであった。

【0035】

[実施例 4] 三酸化アンチモンの代わり五酸化アンチモンを添加する以外は実施例 1 と同様に実施して所定のポリエチレンテレフタレートを得た。このポリマーの品質は表 1 に示すとおりであった。得られたポリマーを実施例 1 と同様にして二軸延伸フィルムに成形した。得られた二軸延伸フィルムの表面欠点および色相の評価結果は表 2 に示すとおりであった。]

【0036】

【表 1】

direction drawing next in 3.6 -fold, it made biaxially drawn film of thickness 30 μ m.

surface deficiency of biaxially drawn film which it acquires and evaluation result of hue were as shown in Table 2.

【0033】

After adding transparent solution of [Comparative Example 3] antimony trioxide/ethyleneglycol as polymerization catalyst, other than designating polymerization temperature as 305 deg C, executing in same way as the Working Example 1, it acquired predetermined polyethylene terephthalate.

quality of this polymer was as shown in Table 1.

It formed in biaxially drawn film polymer which it acquires to similar to the Working Example 1.

surface deficiency of biaxially drawn film which it acquires and evaluation result of hue were as shown in Table 2.

【0034】

After adding transparent solution of [Comparative Example 4] antimony trioxide/ethyleneglycol as polymerization catalyst, other than designating polymerization temperature as 275 deg C, executing in same way as the Working Example 2, it acquired predetermined polyethylene terephthalate.

quality of this polymer was as shown in Table 1.

It formed in biaxially drawn film polymer which it acquires to similar to the Working Example 1.

surface deficiency of biaxially drawn film which it acquires and evaluation result of hue were as shown in Table 2.

【0035】

Other than adding substituting antimony pentoxide of [Working Example 4] antimony trioxide, executing in same way as Working Example 1, it acquired predetermined polyethylene terephthalate. quality of this polymer was as shown in Table 1. It formed in biaxially drawn film polymer which it acquires to similar to the Working Example 1. surface deficiency of biaxially drawn film which it acquires and evaluation result of hue were as shown in Table 2.]

【0036】

[Table 1]

	重合条件		ポリマー品質				
	重合温度 (℃)	重合時間 (分)	極限粘度数	Sb 金 属量 (ppm)	50 μ m 以上の 異物数	Col-b	Col-(L-b)
実施例 1	295	155	0.642	150	9	0.5	82.3
実施例 2	295	140	0.651	380	32	1.2	79.0
実施例 3	295	180	0.640	70	6	1.8	76.4
比較例 1	295	132	0.635	420	55	3.4	73.0
比較例 2	295	—	極限粘度数 上がらず	30	3	-0.2	85.3
比較例 3	306	141	0.647	150	11	3.1	69.1
比較例 4	275	—	極限粘度数 上がらず	380	43	1.0	80.5
実施例 4	295	150	0.639	150	11	0.3	80.5

【0037】

【0037】

【表 2】

【Table 2】

	フィルムの表面 欠点	フィルムの色相	総合評価
実施例 1	◎	◎	○
実施例 2	○	○	○
実施例 8	◎	○	○
比較例 1	×	△	×
比較例 3	○	×	×
実施例 4	◎	◎	○

【0038】

表 1、2 の結果より明らかなように、本発明の芳香族ポリエステルは Sb 触媒起因の異物が非常に少なく、該ポリエステルを用いた二軸延伸ポリエステルフィルムは表面欠点が少なく、色相が良好な点で特に包装材料フィルムとして優れて

【0038】

As been clear from result of Table 1, 2, aromatic polyester of this invention the foreign matter of Sb catalytic cause is very little, biaxially drawn polyester film which uses said polyester the surface deficiency is little, it is superior in point where hue issatisfactory as especially packaging material film.

いる。

【0039】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリエステル中の異物数、色相を良好なレベルに制御した、従来にないほど、表面欠点が少ない、色相も良好な成形加工品を成形できる芳香族ポリエステルを提供することができる。

また、該ポリエステルを使用し、従来にないほど表面欠点が少ない、色相も良好な二軸延伸ポリエステルフィルムを提供することができる。

[0039]

[Effects of the Invention]

According to this invention, extent and surface deficiency which controlled the amount of foreign matter, hue in polyester in satisfactory level, are not former are small, also hue satisfactory molded article can offer aromatic polyester which it can form.

In addition, said polyester is used, extent surface deficiency which is not former is little, also hue can offer satisfactory biaxially drawn polyester film.

X
X
X X X X X X X X

【手続補正書】【提出日】

平成 10 年 7 月 17 日

1998 July 17 days

【手続補正 1】【補正対象書類名】

明細書

specification

【補正対象項目名】

0034

0034

【補正方法】

変更

Modification

【補正内容】

【0034】[比較例 4]三酸化アンチモン/エチレングリコールの透明溶液を重合触媒として添加した後の重合温度を 275 deg C とする以外は実施例 2 と同様に実施して所定のポリエチレンテレフタレートを得た。

After adding transparent solution of {0034} [Comparative Example 4] antimony trioxide/ethyleneglycol as polymerization catalyst, other than designating polymerization temperature as 275 deg C, executing in same way as the Working Example 2, it acquired predetermined polyethylene terephthalate.

このポリマーの品質は表 1 に示すとおりであった。

quality of this polymer was as shown in Table 1.

【手続補正 2】【補正対象書類名】

明細書

specification

【補正対象項目名】

0036

0036

【補正方法】

変更

Modification

【補正内容】

[0036]

[0036]

【表 1】

[Table 1]

	重合条件		ポリマー品質				
	重合温度 (℃)	重合時間 (分)	極限粘度数	S b 金 属量 (ppm)	10 μ m 以上の 異物数	Col-b	Col-(L-b)
実施例 1	295	155	0.642	150	9	0.5	82.3
実施例 2	295	140	0.651	380	32	1.2	79.0
実施例 3	295	180	0.640	70	6	1.8	76.4
比較例 1	295	132	0.635	420	55	3.4	73.0
比較例 2	295	<u>180</u>	極限粘度数 上がらず	30	3	-0.2	85.3
比較例 3	305	141	0.647	150	11	3.1	69.1
比較例 4	275	<u>140</u>	極限粘度数 上がらず	380	43	1.0	80.5
実施例 4	295	150	0.839	150	11	0.3	80.5